

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-170177

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/16		C		
B 0 1 D 35/02				
C 2 2 B 7/00		Z		
H 0 5 K 3/00				

B 0 1 D 35/ 02 Z
 審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-333390

(22) 出願日 平成6年(1994)12月15日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000226518

日鉱エンジニアリング株式会社

東京都港区虎ノ門4丁目1番40号

(72) 発明者 武藤 常文

神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日

立製作所汎用コンピュータ事業部内

(72) 発明者 高石 公広

神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日

立製作所汎用コンピュータ事業部内

(74) 代理人 弁理士 笹岡 茂 (外1名)

最終頁に続く

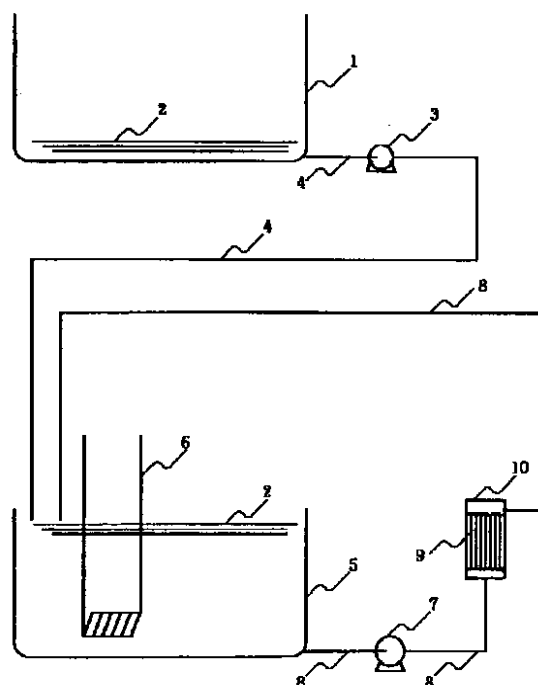
(54) 【発明の名称】 化学めっき液の金属イオン回収装置および濾材

(57) 【要約】

【目的】 化学めっき液老化廃液中の有価成分である金属イオンを回収し再資源化することにある。

【構成】 化学銅めっき廃液の金属イオン回収装置は、化学銅めっき液の老化廃液をためるための廃液貯槽5と廃液を加温するための加温用ヒータ6、廃液を循環するための循環ポンプ7、循環配管8、および化学めっき液の老化廃液中の金属イオンを析出させる、触媒となる金属を付着した濾材9と濾材を装填する濾過器10で構成される。金属イオンの回収は化学銅めっき廃液を濾過器10に循環させることにより行なう。これにより、化学銅めっき廃液中の銅イオンが濾材9に金属銅として析出する。液温度のコントロール、循環ポンプのコントロール等の制御機器は図示省略されている。

【図 1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学めっき液の老化廃液貯槽と、該老化廃液貯槽に接続され該老化廃液貯槽内の老化廃液を移送して該老化廃液貯槽に戻すよう循環移送するための送液配管と、該送液配管の途中にそれぞれ介在接続された循環ポンプおよび金属イオンをめっき反応で析出させる触媒となる金属を付着させた汚材を装填した汚過器とを具備し、化学めっき液の老化廃液中の金属イオンを前記汚材に還元析出させ回収することを特徴とする化学めっき液の金属イオン回収装置。

【請求項2】 汚材に化学めっき液の金属イオンをめっき反応で析出させる触媒となる金属を付着させたことを特徴とする化学めっき液の金属イオン回収用汚材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学めっき液の老化廃液中の有価成分を回収する回収装置および回収のために用いる汚材に関する。

【0002】

【従来の技術】コンピュータ等の電子機器の部品である、プリント配線板の製造プロセスを例に挙げれば、スルーホール銅・導体パターンの形成に化学銅めっき液を用いている。化学銅めっき液は析出反応により、液中の銅イオンを金属銅として析出すると、析出量に対比してめっき液中の銅イオン・還元剤・pH調整剤が減少するため、減少量に応じて銅イオン・還元剤・pH調整剤を補給して、化学銅めっき液の成分濃度を一定に維持し作業を継続している。一般的に銅イオンの補給源としては硫酸銅溶液を用いており、還元剤、pH調整剤としてそれぞれホルマリン、苛性ソーダ溶液を用いている。しかし、化学銅めっきの欠点として、前記の析出反応により化学銅めっき液中に硫酸ソーダ、ギ酸ソーダが生じ蓄積する。また、エア・攪拌により大気中の炭酸ガスを吸収するため炭酸ソーダが生じ蓄積する。これ等の塩が蓄積して高濃度に至ると、析出する化学銅めっきの金属皮膜は物性が劣る脆いめっき皮膜となる。また、析出するめっき皮膜にはコブ状の突起（ノジュール）が発生しやすくなる傾向にあり、めっきレジスト上への銅落ちと称する異常析出が発生しやすくなる。そのため、化学銅めっき液中の上記の塩の濃度を管理し、一定量に達すると廃棄して新しい液に更新している。

【0003】現在、この化学銅めっき液の老化廃液処理としては、産業廃棄物処理業者に処理を委託したり、もしくは、プリント配線板の製造業者自身が有する排水処理施設において、金属分を凝集沈降し希釈放流しているが、この化学銅めっき液の成分は、金属イオン以外にも大量のキレート剤等が含まれているため、近年、環境汚染の問題や廃液中の有価資源の回収・再利用という観点から、化学銅めっき液の老化廃液中の有価資源である、銅イオンは金属銅とし、また、キレート剤は晶析分離し

て回収する等の再資源化、再利用化が積極的に行われるようになってきた。従来の化学めっき廃液中の金属イオンの回収方法は、いくつか有るが一般的には以下の方法で行われている。一つは東京鍍金材料協同組合発行の『めっき技術ガイドブック』の19項、めっき排水に述べられているように、電気分解法により陰極へ金属として析出分離する方法である。二つは財団法人工業財団発行の『製造科学研究所研究報告（1988年No. 112）』に述べられているように、化学めっき液の老化廃液を加温し、無機粉体を混入して金属イオンを粉体上に金属として析出分離する方法である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】化学めっき液の老化廃液中の金属イオンの回収は、一般的には前記したような方法で行われている。しかし、従来の方法である電気分解法は、化学めっき液の老化廃液中の金属イオンの濃度が薄くなるに従い電気分解の効率が悪くなるため、回収のための電気エネルギーの効率も劣る結果となる。そのため、電気分解用の設備規模が大きくなり、特殊な電極を必要とする等の欠点があり、また、化学めっき液の老化廃液によっては金属イオン回収後、有価成分であるキレート剤を回収しようとする場合、電気分解により化学めっき液の老化廃液中のキレート剤が電解酸化し、回収後のキレート剤に不純物を含むことになり、高純度を必要とする化学めっきの薬品として再利用するには適さないことになる。次に、無機粉体析出法は、短時間に金属イオンを析出回収するには好適な方法であるが、析出した金属粉の分離に特別の設備を必要とし、また分解槽に析出した金属の除去が困難で、分解槽に析出した場合には、人手により分解槽から析出した金属を剥離除去しなければならない問題がある。本発明の目的は、上記の課題を解決することにより、化学めっき液の老化廃液中の金属イオンの回収において、金属イオンの回収を小規模設備で効率良く行い、また、再利用するキレート剤に不純物を含ませてしまうことなく、容易に金属イオンを金属として回収することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、化学めっき液の老化廃液貯槽と、該老化廃液貯槽に接続され該老化廃液貯槽内の老化廃液を移送して該老化廃液貯槽に戻すよう循環移送するための送液配管と、該送液配管の途中にそれぞれ介在接続された循環ポンプおよび金属イオンをめっき反応で析出させる触媒となる金属を付着させた汚材を装填した汚過器とを具備し、化学めっき液の老化廃液中の金属イオンを前記汚材に還元析出させ回収するようにしている。また、化学めっき液の金属イオン回収用汚材を、汚材に化学めっき液の金属イオンをめっき反応で析出させる触媒となる金属を付着させたものとしている。

【0006】

【作用】処理液中の固液分離するための濾材は、液との接触面積が非常に大きく、これに金属イオンを析出させる触媒となる金属を付着して、化学めっき液の老化廃液を循環した場合、めっき液中に多数の被めっき物を投入したのと同じ効果が得られ、短時間に金属イオンをめっき反応で析出させ回収・除去することができる。

【0007】

【実施例】

〈実施例1〉以下に本実施例について図1を用いて説明する。化学銅めっきの析出反応で生じた塩の濃度が、管理限界に達した化学銅めっき槽1の化学銅めっき液2は、送液ポンプ3で送液配管4を経由して廃液貯槽5に移送される。廃液貯槽5の化学銅めっき液2は、加温用ヒータ6で所定の温度に昇温される。化学銅めっきの析出反応に必要な十分な量の還元剤、pH調整剤を添加し循環ポンプ7で送液配管8を経由し、金属イオンを析出させる触媒となる金属を付着した濾材9を装填した濾過器10を通過し廃液貯槽5に戻り、一定の時間循環濾過を行う。この循環濾過により、化学銅めっき液中の銅イオンが、濾材9に金属銅として析出する。

【0008】具体的な処理条件を示すと、廃液貯槽5の化学銅めっき液量は、約2600lで廃液中の銅濃度は2.5～2.7g/lであり、加温用ヒータ6で65～75℃に昇温した。循環ポンプ7で1分間当り500～600lを濾過器10に送液した。濾材9は、あらかじめ市販のパラジウム触媒溶液に2～3分間浸漬したのち、2～3分間流水中で水洗し、水洗中から取り出し3*

表1

処理時間(分)	0	30	60	90	120	150	180
銅濃度(g/l)	2.55	1.35	0.43	0.19	0.06	0.04	0.02

【0011】〈実施例2〉以下に実施例2について図2を用いて説明する。塩の濃度が管理限界に達した、化学銅めっき作業終了直後の液を廃液するとき、化学銅めっき槽1の化学銅めっき液2は、冷却することなく直接送液ポンプ3で、送液配管4を経由し、濾材11を装填した濾過器12を通過し、廃液貯槽13に移送される。化学銅めっき液2に含まれる銅イオンは、濾材11に、金属銅として析出する。この時、化学銅めっき液2に含まれる銅イオンを完全に除去することは困難なため、廃液貯槽13に移送した化学銅めっき液2は、実施例1と同様の処理を行い銅イオンを除去する。

【0012】具体的な処理条件および結果を示すと、化学銅めっき槽1の化学銅めっき液2は、化学銅めっき作業が終了した直後のため、液温は70～72℃に保たれており、銅濃度・ホルマリン濃度・pHは各々2.5～2.7g/l、2～3ml/l、12.3～12.5にコントロールされている。液量は、約2600lである。濾過器12には、あらかじめ触媒処理した濾材11を装填した。送液ポンプ3で廃液貯槽13に、化学銅め

※～4分間液きりを行った。そして、洗浄水を循環できる濾過器に再度装填して、10～15分間水洗したのち、濾過器10に20本装填した。濾材9は市販の20インチのカートリッジタイプのフィルターを用いた。濾材9のメッシュは10ミクロンメータを用いた。濾材9は本来めっき液中のごみ、有機物を除去するものである。また、濾材9は新品のものを用いてもよいが、めっき作業で使用され、交換、廃棄処分するものを使用すれば十分である。また、化学銅めっき液の銅イオン除去時、還元剤はホルマリンを用いて濃度を循環開始時3～4ml/lにコントロールした。pH調整剤は苛性ソーダ溶液を用い循環開始時pHを12.5～12.8にコントロールした。還元剤、pH調整剤とも循環開始後は補給を停止した。化学銅めっき液2の循環は180分間行なった。

【0009】本実施例では化学銅めっき液の場合について説明したが、他の金属めっき液である化学金めっき液、化学ニッケルめっき液等にも適用できることは言うまでもない。また、金属の回収は濾材を回収することにより、また、回収した濾材を処理することにより容易に行なわれ、再利用するキレート剤に不純物が含まれることもない。また、本実施例では化学銅めっき槽1の付帯機器関係の説明は省いてある。表1に実施例1による銅イオンの除去結果を示す。

【0010】

【表1】

※めっき液2を1分間当り100～150lを移送した。移送終了後、廃液貯槽13の化学銅めっき液2を加温用ヒータ14で65～75℃に昇温し、循環ポンプ15で1分間当り500～600lの量を循環配管16を経由し、あらかじめ触媒処理した濾材17を装填した濾過器18に送液した。濾材11および濾材17は、あらかじめ市販のパラジウム触媒溶液に2～3分間浸漬したのち、2～3分間流水中で水洗し、水洗中から取り出し3～4分間液きりを行った。そして、洗浄水を循環できる濾過器に再度装填して、10～15分間水洗したのち、濾過器12および濾過器18に20本装填した。濾材11および濾材17は市販の20インチのカートリッジタイプのフィルターを用いた。濾材11および濾材17のメッシュは10ミクロンメータを用いた。濾材11および濾材17は本来めっき液中のごみ、有機物を除去するものである。また、濾材11および濾材17は新品のものを用いてもよいが、めっき作業で使用され、交換、廃棄処分するものを使用すれば十分である。化学銅めっき液2を化学銅めっき槽1から、廃液貯槽13に送液する

とき20分間要した。また、廃液貯槽13での循環は180分間行なった。

【0013】本実施例では化学銅めっき液の場合について説明したが、他の金属めっき液である化学金めっき液、化学ニッケルめっき液等にも適用できることは云うまでもない。また、金属の回収は汚材を回収することにより、また、回収した汚材を処理することにより容易に*

表2

	めっき槽→廃液貯槽		廃液処理槽循環時間(分)			
	作業終了時	廃液処理槽	30	90	150	180
銅濃度(t/l)	2.65	1.41	0.51	0.23	0.03	0.01

*行なわれ、再利用するキレート剤に不純物が含まれることもない。また、本実施例では化学銅めっき槽1の付帯機器関係の説明は省いてある。表2に実施例2による銅イオンの除去結果を示す。

【0014】

【表2】

【0015】

【発明の効果】本発明によれば、化学めっき液の老化廃液中の金属イオンの処理を、短時間に金属として除去でき、金属の回収は汚材の交換作業で簡単にできる。また、回収装置を非常に小規模で安価にすることができる。

【図面の簡単な説明】

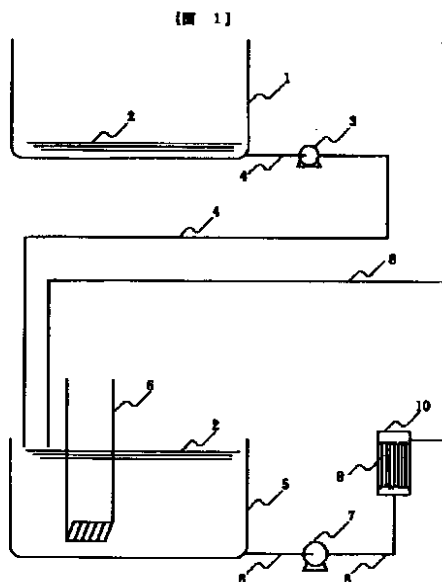
【図1】本発明の化学銅めっき液の金属イオン回収装置の実施例1の構成を示す図である。

【図2】本発明の化学銅めっき液の金属イオン回収装置の実施例2の構成を示す図である。

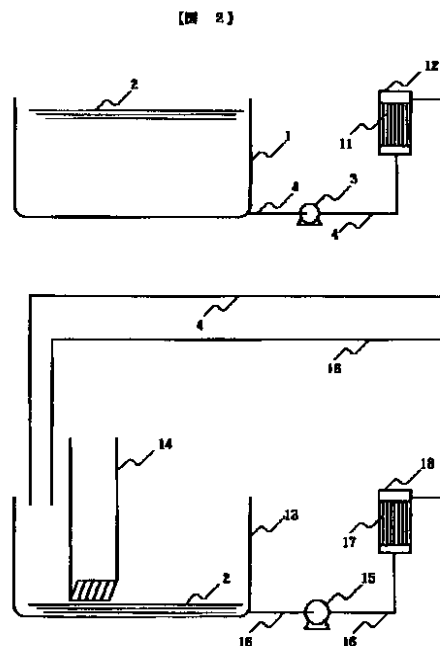
※【符号の説明】

- 1 化学銅めっき槽
- 2 化学銅めっき液
- 3 送液ポンプ
- 4 送液配管
- 5、13 廃液貯槽
- 6、14 加温用ヒータ
- 7、15 循環ポンプ
- 8、16 循環配管
- 9、11、17 汚材
- 10、12、18 汚過器

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 史郎
神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日
立製作所汎用コンピュータ事業部内

(72)発明者 鳥羽 律司
東京都港区虎ノ門四丁目1番40号 日鉱エ
ンジニアリング株式会社内

PAT-NO: JP408170177A
DOCUMENT- JP 08170177 A
IDENTIFIER:
TITLE: DEVICE AND FILTER MEDIUM FOR RECOVERING METALLIC ION
IN CHEMICAL PLATING SOLUTION
PUBN-DATE: July 2, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MUTO, TSUNEFUMI	
TAKAISHI, KIMIHIRO	
KOBAYASHI, SHIRO	
TOBA, RITSUJI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI LTD	N/A
NIKKO ENG	KKN/A

APPL-NO: JP06333390
APPL-DATE: December 15, 1994

INT-CL (IPC): C23C018/16 , B01D035/02 , C22B007/00 , H05K003/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To recycle the metallic ion as a valuable component in an exhausted chemical plating soln by recovering thereof.

CONSTITUTION: This device for recovering a metallic ion in a waste chemical copper plating soln. consists of a tank 5 for storing an exhausted chemical copper plating soln., a heater 6 for heating the waste soln., a pump 7 for circulating the waste soln., a circulating pipeline 8, a filter medium 9 carrying a catalytic metal to deposit the metallic ion in the waste soln. and a filter 10 packed with the filter medium. The metallic ion is recovered by circulating the waste soln. through the filter 10. Consequently, the copper ion in the waste soln. is deposited on the filter medium 9 as metallic copper. The controlling devices for controlling the soln. temp., the circulating pump, etc., are not shown in the figure.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO